

## "Détermination in vitro de la bioaccessibilité de 8 éléments traces dans les sols de la Wallonie (Belgique) soumis à des retombées atmosphériques de proximité"

Leclercq, Julie ; Pereira, Benoît ; Titeux, Hugues ; Sonnet, Philippe ; Lox, André

### Abstract

En Wallonie (Belgique), SPAQuE (Société Publique d'Aide à la Qualité de l'Environnement) a initié une étude intitulée POLLUSOL 2, dont l'objectif principal était d'investiguer les sols des zones urbaines et industrielles soumises à des retombées atmosphériques de proximité, en excluant les pollutions locales. Ce sont 1126 échantillons de sols, 1341 légumes et 435 échantillons d'eau souterraine qui ont été prélevés par une équipe inter-universitaire. Afin d'évaluer la bioaccessibilité des polluants dans les sols récoltés, 237 échantillons représentatifs ont été sélectionnés et analysés pour 8 polluants inorganiques selon la méthode du groupe BARGE Bioaccessibility Research Group of Europe. Les résultats montrent que la fraction bioaccessible au stade gastrique augmente selon la séquence suivante : Cr et Ni (<15%), As, Co et Cu (20-30%), Zn et Pb (45-55%) et Cd (>80%). La bioaccessibilité au stade intestinal est substantiellement plus fai...

Document type : *Communication à un colloque (Conference Paper)*

## Référence bibliographique

Leclercq, Julie ; Pereira, Benoît ; Titeux, Hugues ; Sonnet, Philippe ; Lox, André. *Détermination in vitro de la bioaccessibilité de 8 éléments traces dans les sols de la Wallonie (Belgique) soumis à des retombées atmosphériques de proximité*. 3e Rencontres Nationales de la Recherche sur les Sites et Sols Pollués (Paris, du 18/11/2014 au 19/11/2014).

Ces faits tendent à souligner que le taux de matière organique doit être évalué en regard des données concernant la qualité de la matière organique afin de déterminer les potentialités de réduction de la biodisponibilité de cette matrice lors de l'ingestion involontaire de sol par l'enfant (0-3 ans). Cette étude montre également que la matière organique faiblement condensée, comme l'acide fulvique, ne réduit pas de manière significative la biodisponibilité en comparaison à un sol n'en comprenant pas.

D'autres publications montrent un effet inverse d'un amendement en matière organique soluble sur un sol contaminé. Certaines molécules pharmaceutiques peu polaires (furosémide, carbamazépine et aspirine) seraient rendues plus disponibles par de l'acide fulvique provenant de certains sols [11, 12]. Toutefois aucune évidence statistique ne s'est dégagée pour infirmer ou confirmer cette hypothèse lors de cette expérimentation. Le charbon actif a été utilisé comme modèle du *black carbon*, un élément hautement condensé et ubiquitaire entrant dans la composition de la matière organique du sol. Cette modélisation est en accord avec d'autres publications [2, 10, 13]. Aucune autre matière organique n'a été employée pour assurer une absence de compétition entre les différentes natures de matière organique. Ces compétitions engendreraient des diminutions de séquestrations impliquant des biodisponibilités relatives plus importantes [14, 15].

### Conclusions et perspectives

A l'issue de cette expérience il apparaît que, dans des conditions pouvant être considérées comme extrêmes, la matière organique condensée peut réduire la biodisponibilité des PCB NDL de 9 à 20 fois. De telles réductions de biodisponibilité pourraient être obtenues pour un sol présentant une quantité équivalente de *black carbon* aux propriétés similaires au charbon actif employé.

### Références

- [1] Darnerud, P.O., Risberg, S. (2006). Tissue localisation of tetra- and pentabromodiphenyl ether congeners (BDE-47, -85 and -99) in perinatal and adult C57BL mice. *Chemosphere*. **62**, 485-493.
- [2] Paul, P., Ghosh, U. (2011). Influence of activated carbon amendment on the accumulation and elimination of PCBs in the earthworm *Eisenia fetida*. *Environmental Pollution*. **159** (12), 3763-3768.
- [3] Pignatello, J.J. (1998). Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*. **76-77**, 445-467.
- [4] Zimmerman, J.R., Ghosh, U., Millward, R.N., et al. (2004). Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: Physicochemical tests. *Environmental Science and Technology*. **38**, 5458-5464.
- [5] Delannoy, M., Rycken, G., Fournier, A., et al. (2013). Effects of condensed organic matter on PCBs bioavailability in juvenile swine, an animal model for young children. *Chemosphere*. In Press. [doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.072].
- [6] Wittsiepe, J., Erlenkämper, B., Welge, P., et al. (2007). Bioavailability of PCDD/F from contaminated soil in young Goettingen minipigs. *Chemosphere*. **67**, S355-S364.
- [7] Wittsiepe, J., Schrey, P., Hack, A., et al. (2001). Comparison of different digestive tract models for estimating bioaccessibility of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/F) from red slag "Kieselrot." *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. **203**, 263-273.
- [8] Fournier, A., Feidt, C., Travel, A., et al. (2012). Relative bioavailability to laying hens of indicator polychlorobiphenyls present in soil. *Chemosphere*. **88** (3), 300-306.
- [9] Chai, Y., Currie, R.J., Davis, J.W., et al. (2011). Effectiveness of activated carbon and biochar in reducing the availability of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins/Dibenzofurans in soils. *Environ. Sci. Technol.* **46** (2), 1035-1043.
- [10] Saghir, S.A., Bartels, M.J., Budinsky Jr, R.A., et al. (2007). Effect of organic carbon content, clay type, and aging on the oral bioavailability of hexachlorobenzene in rats. *Environmental Toxicology and Chemistry*. **26**, 2420-2429.
- [11] Anwer, M.K., Agarwal, S.P., Ali, A., et al. (2009). Molecular complexes of aspirin with humic acid extracted from shilajit and their characterization. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. **67** (1-2), 209-215.
- [12] Mirza, M.A., Agarwal, S.P., Iqbal, Z. (2011). Effect of fulvic acid on oral delivery of Carbamazepine. *Science of Advanced Materials*. **3** (2), 223-232.
- [13] Cabrera Mesa, A., Spokas, K. (2011). Impacts of biochar (black carbon) additions on the sorption and efficacy of herbicides. In: A. Kortekamp (Ed.) *Herbicides and Environment*. Rijeka, Croatia: InTech, pp. 315-340.
- [14] Akkanen, J., Kukkonen, J.V.K. (2003). Biotransformation and bioconcentration of pyrene in *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*. **64**, 53-61.
- [15] Bari, G., Vernile, P., Spagnuolo, M., et al. (2010). The influence of aging and compost amendment on bioaccessibility, bioavailability and toxicity of phenanthrene in contaminated soils. *Fresenius Environmental Bulletin*. **19**, 1727-1734.

### Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie pour leur support financier. De même les auteurs remercient Pamela Hartmeyer et Hervé Toussaint pour leur implication dans le suivi des animaux et Sophie Poinsignon, Thibault Duval et Christine Grandclaude pour leur participation active dans les analyses des échantillons.

## Détermination *in vitro* de la bioaccessibilité de 8 éléments traces dans les sols de la Wallonie (Belgique) soumis à des retombées atmosphériques de proximité

Julie LECLERCQ<sup>1\*</sup>, Benoît PEREIRA<sup>2</sup>, Hugues TITEUX<sup>2</sup>, Philippe SONNET<sup>2</sup> et André LOX<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : SPAQuE sa, Boulevard d'Avroy 38/1, 4000 Liège, BELGIUM,  
j.leclercq@spaque.be, a.lox@spaque.be

<sup>2</sup> : Université catholique de Louvain, Earth and Life Institute - Environmental sciences (ELIE)  
Croix du Sud 2/10, 1348 Louvain-la-Neuve, BELGIUM,  
benoit.pereira@uclouvain.be, hugues.titeux@uclouvain.be, philippe.sonnet@uclouvain.be

### Résumé

En Wallonie (Belgique), SPAQuE (Société Publique d'Aide à la Qualité de l'Environnement) a initié une étude intitulée POLLUSOL 2, dont l'objectif principal était d'investiguer les sols des zones urbaines et industrielles soumises à des retombées atmosphériques de proximité, en excluant les pollutions locales. Ce sont 1126 échantillons de sols, 1341 légumes et 435 échantillons d'eau souterraine qui ont été prélevés par une équipe inter-universitaire. Afin d'évaluer la bioaccessibilité des polluants dans les sols récoltés, 237 échantillons représentatifs ont été sélectionnés et analysés pour 8 éléments traces selon la méthode du groupe BARGE (Bioaccessibility Research Group of Europe). Les résultats montrent que la fraction bioaccessible au stade gastrique augmente selon la séquence suivante : Cr et Ni (<15%), As, Co et Cu (20-30%), Zn et Pb (45-55%) et Cd (>80%). La bioaccessibilité au stade intestinal est substantiellement plus faible, excepté pour l'arsenic. Les résultats obtenus vont pouvoir être utilisés par SPAQuE dans le cadre de ses Evaluations Quantitatives des Risques Sanitaires, afin d'estimer l'exposition par ingestion de terre contaminée en faisant appel à des hypothèses plus proches de la réalité.

### Introduction

Dans le cadre de l'Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires (EQRS), une des voies d'exposition principales étudiées est l'ingestion de terre contaminée. Jusqu'à présent chez SPAQuE, de façon sécuritaire, l'hypothèse que la totalité d'une substance présente dans un sol ingéré par un individu atteindra la circulation systémique et générera un effet toxique était retenue (biodisponibilité = 100%). Or, seule une fraction de la quantité ingérée atteint réellement la circulation systémique et les organes cibles.

C'est pourquoi SPAQuE a initié, à l'occasion de l'étude POLLUSOL 2, une recherche visant à déterminer la bioaccessibilité orale de 8 éléments traces (arsenic, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, plomb et zinc) dans les sols de la Wallonie [1].

La bioaccessibilité correspond à la fraction de la quantité ingérée qui, après dissolution, est disponible à l'absorption gastro-intestinale, tandis que la biodisponibilité correspond à la fraction de la quantité ingérée qui atteint la circulation systémique.

La bioaccessibilité a été mesurée au stade gastrique et intestinal dans les sols de huit zones urbaines et industrielles de la Wallonie soumises à des retombées atmosphériques de proximité, via la mise en œuvre de la méthode unifiée du groupe européen BARGE (<http://www.bgs.ac.uk/barge/ubm.html>).

Cette méthode de mesure de la bioaccessibilité *in vitro* a été privilégiée car elle a été validée pour plusieurs éléments traces [2] et est moins coûteuse et plus simple à mettre en œuvre que les tests *in vivo* de biodisponibilité.

### Matériel et méthodes

L'étude POLLUSOL 2, dont l'objectif principal était d'investiguer les sols des zones urbaines et industrielles de la Wallonie (Belgique) soumises à des retombées atmosphériques de proximité, en excluant les pollutions locales, a permis le prélèvement de 1126 échantillons de sols, 1341 légumes et 435 échantillons d'eau souterraine. L'échantillonnage a été réalisé par une équipe inter-universitaire (Université Catholique de Louvain-ELIE, Université de Mons, Université de Liège-Gembloux AgroBioTech et Université de Liège-Aquapôle) sur huit zones d'une superficie de 14 à 50 km<sup>2</sup>. Ces huit zones urbaines et industrielles ont été sélectionnées pour représenter les différents contextes industriels historiquement présents au sein de la

Wallonie : usines chimiques, activités industrielles liées à la sidérurgie (hauts fourneaux, aciéries), à l'extraction du charbon (extraction de la houille, unités d'agglomération, cokeries, carbochimie) et à la métallurgie des non-ferreux. Les points d'échantillonnage ont été répartis spatialement dans différents types d'occupation du sol : jardins, parcs, sols agricoles et forestiers. Les sols pour lesquels un risque de pollution locale était suspecté (par ex. : site industriel ou décharge) ont été évités. Sur chaque point, l'horizon de surface du sol a été prélevé. Les teneurs pseudototales (extraction à l'eau régale) ont été mesurées pour un grand nombre d'éléments traces, ainsi qu'une série de paramètres pédologiques.

Sur base des résultats des teneurs pseudototales, 237 échantillons de sols ont été sélectionnés pour évaluer la bioaccessibilité de l'arsenic, du cadmium, du chrome, du cuivre, du cobalt, du nickel, du plomb et du zinc selon la méthode du groupe BARGE. Cette méthode consiste à simuler, au moyen de réactifs chimiques, le fonctionnement du système digestif (Figure 1). Les concentrations en métaux solubilisés au stade gastrique et au stade intestinal ont été mesurées par ICP.

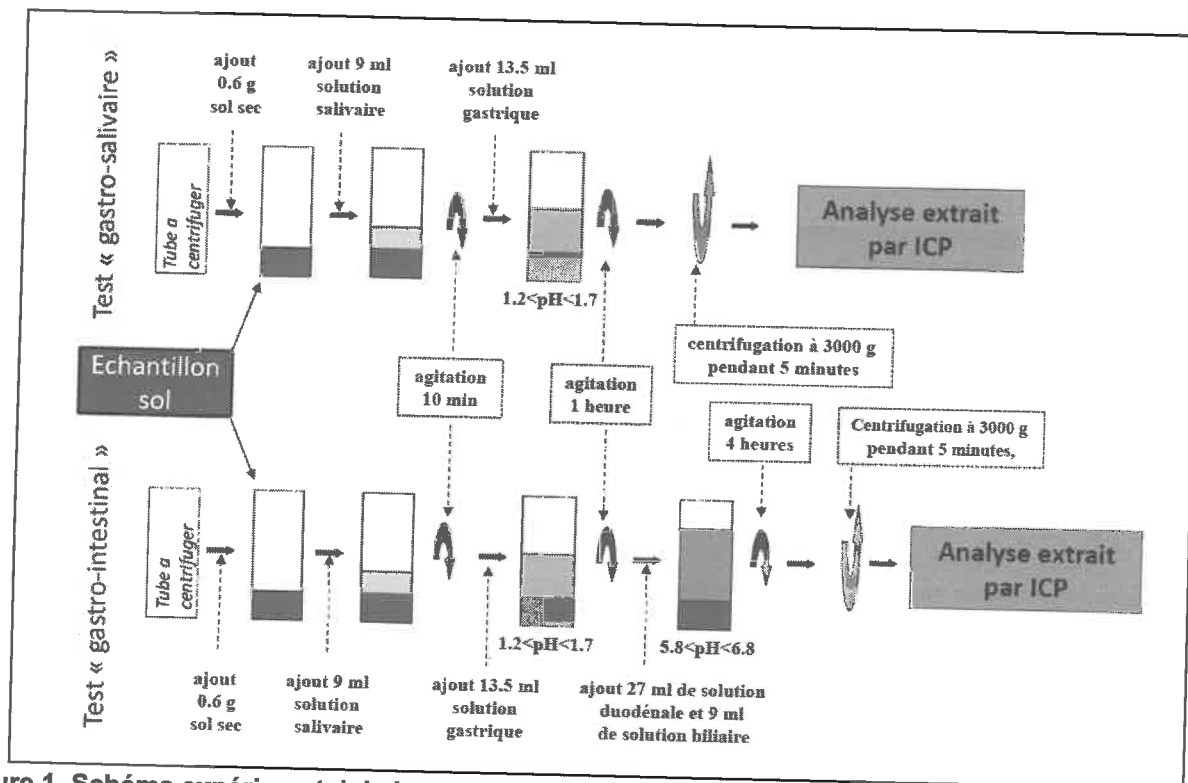


Figure 1. Schéma expérimental de la mesure de la bioaccessibilité en phase gastrique et intestinale – Protocole UBM (Unified BARGE Method)

## Résultats et discussion

La bioaccessibilité a été exprimée par rapport aux teneurs pseudototales (extraction à l'eau régale) et les valeurs atypiques ont été éliminées du jeu de données (Tableaux 1 et 3). Les résultats ont montré une très bonne corrélation entre l'analyse au stade gastrique et au stade intestinal ( $r > 0.95$  pour As, Cd, Cu, Pb et Zn ;  $0.7 < r < 0.9$  pour Co, Cr et Ni). Seuls 178 échantillons ont donc été sélectionnés pour réaliser l'analyse au stade intestinal [1].

La bioaccessibilité moyenne au stade gastrique augmente selon la séquence suivante (Tableau 2) : Cr et Ni (<15%), As, Co et Cu (20-30%), Zn et Pb (45-55%) et Cd (>80%). La bioaccessibilité au stade intestinal est substantiellement plus faible, excepté pour l'arsenic (Tableau 4).

La dispersion des valeurs de bioaccessibilité autour de la moyenne est généralement faible. Les Ecart Absolus Moyens (EAM) sont de l'ordre de 0,7 à 11% (Figure 2). La courbe de distribution des résultats peut être assimilée à une courbe normale. Outre les moyennes, les 5<sup>ème</sup> et 95<sup>ème</sup> centiles ont également été calculés (Tableaux 2 et 4).

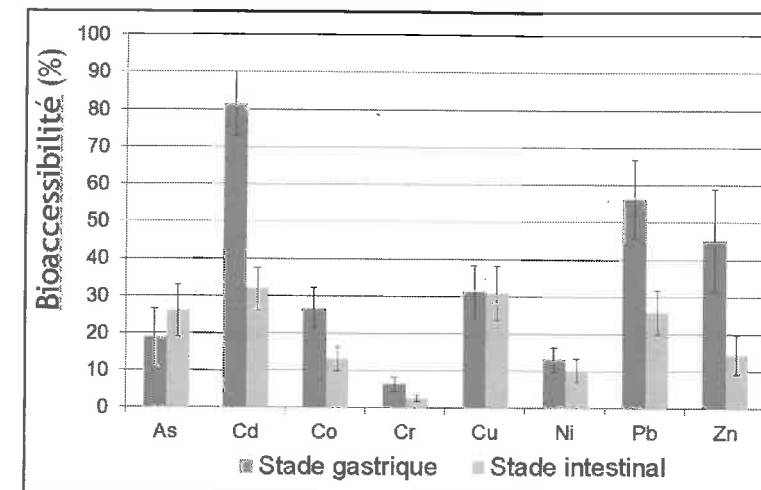


Figure 2. Fraction bioaccessible : moyenne (en % de la teneur pseudototale) et Ecart Absolu Moyen (barre d'erreur) au stade gastrique et intestinal

Des modèles multivariés de prédiction de la bioaccessibilité ont également été développés, faisant intervenir notamment les paramètres pédologiques (carbone organique, teneur en argile, pH) ou les éléments majeurs (Ca, Mg, Mn et Fe). Les modèles de prédiction développés n'ont toutefois pas permis un gain substantiel sur la prévision de la bioaccessibilité des métaux lourds concernés [1].

Tableau 1. Nombre d'observations et gamme des teneurs pseudototales correspondant au jeu de données utilisé pour le calcul des valeurs attendues au stade gastrique

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
n	216	126	206	223	190	220	217	219
Eau régale (min.)	5.0	0.8	1.0	16	20	9.2	12	15
Eau régale (méd.)	14	1.7	13	36	40	29	122	280
Eau régale (max.)	78	9.8	30	112	146	60	1485	2100

Tableau 2. 5<sup>ème</sup> centile, valeur attendue (moyenne) et 95<sup>ème</sup> centile pour la bioaccessibilité au stade gastrique (en % de la teneur pseudototale)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
5e centile	6	67	18	3	20	8	39	22
valeur attendue	19	81	27	6	31	13	56	45
95e centile	32	95	35	9	43	19	74	67

Tableau 3. Nombre d'observations et gamme des teneurs pseudototales correspondant au jeu de données utilisé pour le calcul des valeurs attendues au stade intestinal

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
n	131	60	162	171	164	167	97	167
Eau régale (min.)	10	1.2	3.7	18	6.4	8.6	103	64
Eau régale (méd.)	15	2.1	12	36	40	30	194	264
Eau régale (max.)	46	6.0	27	112	131	70	784	2100

Tableau 4. 5<sup>ème</sup> centile, valeur attendue (moyenne) et 95<sup>ème</sup> centile pour la bioaccessibilité au stade intestinal (en % de la teneur pseudototale)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
5e centile	15	23	8	1	19	5	16	6
valeur attendue	26	32	13	2	31	10	26	15
95e centile	37	41	18	4	43	16	36	24

## Conclusions et perspectives

Dans le cadre de l'Evaluation Quantitative des Risques Sanitaires (EQRS) réalisée chez SPAQuE, les valeurs de bioaccessibilité qui ont été définies grâce au projet POLLUSOL 2 vont pouvoir être exploitées lors du calcul de la dose d'exposition par ingestion de terre contaminée.

Une EQRS a été réalisée pour chacune des huit zones industrielles échantillonnées pour le projet, pour un usage résidentiel avec jardin potager. Un groupe d'experts toxicologues et médecins a été consulté et a recommandé d'utiliser le centile 95 comme facteur de bioaccessibilité pour les 8 éléments traces étudiés, dans le calcul de la dose d'exposition par ingestion de sol lorsque cette voie d'exposition est prépondérante. Comme les 95<sup>ème</sup> centiles des fractions bioaccessibles sont significativement inférieurs à 100 %, l'évaluation des risques a ainsi été menée avec des hypothèses moins conservatrices, plus réalistes et adaptées aux propriétés géochimiques des sols de Wallonie.

## Références

- [1] Pereira, B., Titeux, H., Schneider, A., Sonnet, Ph. (2012). *Rapport final du projet POLLUSOL 2 - partie "sols"*, Louvain-la-Neuve : UCL.
- [2] Denys, S., Caboche, J., Tack, K., Rychen, G., Wragg, J., Cave, M., Jondreville, C., Feidt, C. (2012). In vivo validation of the unified BARGE method to assess the bio- accessibility of arsenic, antimony, cadmium, and lead in soils. *Environmental Science & Technology*, 46, 6252-6260.

## Remerciements

Nos remerciements vont à l'Université catholique de Louvain – Earth and Life Institute, pour sa collaboration scientifique dans le cadre de l'étude POLLUSOL 2, et plus particulièrement pour ses travaux portant sur la bioaccessibilité.